

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3622820 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 36 22 820.6
㉑ Anmeldetag: 8. 7. 86
㉒ Offenlegungstag: 21. 1. 88

⑤① Int. Cl. 4:
D21H 3/44
D 21 H 3/80
D 21 H 3/82
C 08 F 216/06

DE 3622820 A1

⑦① Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 8000 München, DE

⑦② Erfinder:
Schilling, Bernd, Dr., 8263 Burghausen, DE; Fickert,
Karl-Ernst, Dipl.-Ing. (FH), 8261 Emmerting, DE

⑤④ Cobinder für Streichmassen

Es werden neue Cobinder für Streichmassen zur Verfügung gestellt, die neben Vinylalkohol- auch 1-Alkylvinylalkohol- sowie ggf. geringe Mengen Vinylacrylat-, Allylalkohol- und andere Monomereinheiten enthalten. Sie zeichnen sich insbesondere durch besseres Pigmentschockverhalten und sehr gute Aktivität als Träger für optische Aufheller aus. ---

DE 3622820 A1

Patentanspruch

Verwendung polyhydroxylgruppenhaltiger Polymeren aus

- 5 a) 50—95 Gew.% Vinylalkoholeinheiten,
 b) 5—50 Gew.% Einheiten von 1-Alkylvinylalkoholen mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen,
 c) 0—20 Gew.% Vinylacetateinheiten,
 d) 0—20 Gew.% Allylalkoholeinheiten und
 10 e) 0— 5 Gew.% weiteren einpolymerisierten Einheiten als Cobinder in Streichmassen für flächige Substrate, insbesondere Papiere, Pappen und Kartone.

Beschreibung

Zur Herstellung von gestrichenen flächigen Substraten, insbesondere von gestrichenen Druckträgern werden
 15 bekanntlich Streichmassen verwendet, die im wesentlichen aus einem in Wasser mit Hilfe eines Dispergiermittels suspendierten Pigments, z. B. Kaolin, Satinweiß oder Calciumcarbonat und Bindemitteln bestehen. Während früher als Bindemittel hochmolekulare Naturprodukte wie Stärke oder Casein verwendet wurden, versucht man heute, zur Erzeugung hochwertiger gestrichener Druckträger mehr und mehr diese natürlichen Bindemittel wegen ihrer Nachteile, daß sie nicht immer in gleicher Qualität anfallen, oftmals eine störende Färbung aufwei-
 20 sen, empfindlich gegen den Befall durch Mikroorganismen sind, durch aufwendige Verfahren aufgeschlossen werden müssen und spröde Striche ergeben, durch synthetische hochmolekulare Bindemittel auf Basis von Copolymeren aus Acrylsäureestern, Styrol, Butadien und ungesättigten Carbonsäureestern in Form wäßriger Dispersionen zu ersetzen. Obwohl die synthetischen hochmolekularen Bindemittel die geschilderten Nachteile der natürlichen Polymeren nicht aufweisen, sind sie dennoch wegen der weiter steigenden Anforderungen an die
 25 Qualität des bedruckten Papiers noch verbesserungsbedürftig.

Verbesserungen in dieser Hinsicht erreicht man z. B. durch die Zugabe von sogenannten "Cobindern" auf der Basis von Polymeren spezieller Acrylester. Cobinder steuern (nach G. Hirsch, Das Papier 32 (10A), 1978, 66—72) vor allem die Viskosität und Wasserretention von Streichfarben, verbessern einzelne Stricheigenschaften wie Rupffestigkeiten oder Druckfarbenaufnahme und besitzen vor allem eine ausgezeichnete Aktivatorwirkung für
 30 optische Aufheller.

In der Praxis werden als Cobinder halbsynthetische, wasserlösliche Polymere wie beispielsweise das Natriumsalz der Carboxymethylcellulose und vollsynthetische Polymere wie beispielsweise Mischpolymerisate aus Vinylacetat und Acrylamid (DE-A-24 50 039), und Copolymerisate ungesättigter Säureamide mit Vinyl- oder Allylalkohol (DE-A-29 33 765 & CA 11 63 395) eingesetzt. Verwendung als Cobinder finden auch acrylesterhaltige Polymerisate, die als saure wäßrige Dispersionen der Streichfarbe zugesetzt werden und ihre Wirkung erst
 35 bei der Alkalistellung entfalten (siehe G. Hirsch, Das Papier 32 (10 A1), 1978, 66—72).

Besondere Bedeutung aber auf dem Gebiet der Cobinder kommt der Verbindungsklasse der Polyvinylalkohole zu. Polyvinylalkohole stellen nicht nur hervorragende Bindemittel für Pigmente dar, sondern übertreffen vor allem in ihren Trägereigenschaften für optische Aufheller alle vorgenannten Cobindersysteme (siehe H. G. Oesterlin, Das Papier 36, 1982, 66—72, 121—126, 170—175). Nach ihrem Hydrolysegrad unterscheidet man bei den Polyvinylalkoholen (PVAL) sogenannte vollverseifte Typen (Hydrolysegrad 98—100 mol%) und teilverseifte Typen mit Hydrolysegraden von 70—90 mol%. In der Papierstreicherei werden nach umfangreichen Untersuchungen (H. G. Oesterlin, Das Papier 32 (10 A), 1978, V 13—19) vollverseifte Typen, die praktisch auch nur als Cobinder Verwendung finden, eindeutig bevorzugt. Die Viskositäten der in der Praxis eingesetzten vollverseiften Polyvinylalkoholtypen liegen, gemessen als 4%ige wäßrige Lösungen (Höpplerviskosität), bei 4—10 mPas, was mittleren Molekulargewichten von ca. 20 000—50 000 entspricht.

Wegen ihrer hervorragenden Pigmentbindekraft und Trägerwirkung für optische Aufheller nimmt man 2 gravierende Nachteile dieser Cobinder bei der technischen Applikation in der Praxis in Kauf.

Vollverseifte Polyvinylalkohole sind praktisch bei Raumtemperatur in Wasser unlöslich. Zur Überführung in eine wäßrige Lösung muß eine Polyvinylalkohol-Suspension längere Zeit intensiv bei mindestens 90°C gerührt werden, was den Papierherstellungsprozeß letzten Endes durch Vorhaltung von Lösestationen und zusätzliche Energiekosten belastet. Der zweite Nachteil ist mit dem Begriff "Pigmentschock" verknüpft. Bei Zugabe der Polyvinylalkohollösung zur Pigmentslurry kommt es momentan zu einem starken Viskositätsanstieg der Streichmassen, der nur durch geeignete Rührmischwerke, die sehr hohe Scherkräfte aufbringen, rasch abgebaut werden
 55 kann oder durch Zugabe von zusätzlichen Hilfsstoffen, den sogenannten "Antischockmitteln".

Es bestand daher die Aufgabe, bei der Herstellung gestrichener flächiger Gebilde, z. B. von Druckträgern, insbesondere gestrichener Papiere, Pappen und/oder Kartone, Wege zu finden, die vorstehend beschriebenen Schwierigkeiten und Nachteile zu vermeiden, ohne die Vorteile der bisherigen Massen aufs Spiel zu setzen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn als Cobinder
 60 polyhydroxylgruppenhaltige Polymere eingesetzt werden, die aus

- a) 50—95 Gew.% Vinylalkoholeinheiten,
 b) 5—50 Gew.% Einheiten von 1-Alkylvinylalkoholen mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen, insbesondere Methylgruppen,
 65 c) 0—20 Gew.% Vinylacrylateinheiten, vorzugsweise Vinyl-C₁-bis-C₂₀-acrylateinheiten,
 d) 0—20 Gew.% Allylalkoholeinheiten und
 e) 0— 5 Gew.% weiteren einpolymerisierten Einheiten

bestehen und die vorzugsweise ein mittleres vorzugsweise viskosimetrisch bestimmtes Molekulargewicht von 20 000—100 000 aufweisen.

Vorzugsweise bestehen die Polymeren aus 60—95 Gew.%, insbesondere 70—95 Gew.% Einheiten a, 5—40 Gew.%, insbesondere 5—20 Gew.% Einheiten b, sowie je 0—10 Gew.%, insbesondere je 0—5 Gew.% Einheiten c und d. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt die Menge der Comonomereinheiten b—e im Bereich 5 bis 20 Gew.%, insbesondere 7,5—10 Gew.%, wobei die Mengen der Vinylacrylat-Einheiten besonders vorzugsweise möglichst gering ist, d. h. bei z. B. 0—2 Gew.% liegt. Auch die Menge der Einheiten e liegt vorzugsweise bei 0—1 Gew.%, insbesondere noch in der unteren Hälfte dieses Bereiches, z. B. sogar unter 0,2 Gew.%.

Die genannten erfindungsgemäß verwendeten Polymeren zeichnen sich nicht nur durch die bessere Vermischbarkeit ihrer Lösungen mit dem Pigmentslurry aus, wobei der Pigmentschock, verglichen mit dem bei Zugabe von Lösungen von in Viskosität und Hydrolysegrad vergleichbaren Polyvinylalkoholen, deutlich vermindert ist, sofern er überhaupt noch auftritt, sondern überraschenderweise auch dadurch, daß sie in Substanz ohne vorherige Auflösung oder Verdünnung direkt in Pigmentsuspensionen eingeführt werden können.

Ferner weisen die erfindungsgemäß verwendeten Polymeren neben ihren ausgezeichneten Trägereigenschaften für optische Aufheller ein stärkeres Pigmentbindevermögen und höhere Wasserretentionswerte als vergleichbare technisch eingesetzte vollverseifte Polyvinylalkohole auf, was ihren Einsatzbereich als Cobinder erweitert.

Als Alkylgruppe in den Einheiten b wird der Methylrest bevorzugt; es können aber auch verzweigte und unverzweigte C₂ bis C₄-Alkylgruppen eingesetzt werden.

Die Polymeren, die bisher schon als Schutzkolloid für die Radikalpolymerisation (DE-C-10 26 074, cf. Chem. Abstr. 54, 16024 h) oder als Grundmaterial zur Herstellung von Formkörpern (Chem. Abstr. 87, 118 700c) oder auch im Gemisch mit Glycerin als wasserlöslicher Heißklebstoff (Chem. Abstr. 91, 176392 x) beschrieben worden sind, können in einem zweistufigen Verfahren hergestellt werden, in erster Stufe durch Copolymerisation von Vinylacrylat, insbesondere Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, mit 1-Alkylvinylacrylat, insbesondere Isopropenylacetat und/oder -propionat, sowie ggf. Allylacrylat, insbesondere Allylacetat und/oder -propionat in üblicher Weise durch radikalische Suspensions- oder Emulsionspolymerisation in Wasser oder durch radikalische Polymerisation in Substanz oder in einem geeigneten organischen Lösungsmittel wie z. B. Alkoholen oder Estern. Als Beispiele hierfür seien genannt: Methanol, Ethanol, Isopropanol, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- und Butylacetat. In zweiter Stufe wird das so erhaltene Copolymerisat entsprechend den bei der Herstellung von Polyvinylalkoholen, bzw. von (teil-)verseiften Polyvinylestern bekannten Verfahren im Alkalischen oder Säuren unter Zugabe von Solvolyse- bzw. Hydrolysekatalysator oder von stöchiometrischen Mengen entsprechender Reaktionspartner, z. B. von Metallhydroxiden, vorzugsweise möglichst vollständig solvolysiert oder hydrolysiert, z. B. durch Umesterung der Acylatreste der Polymeren.

Die Einstellung der Molekulargewichte kann in üblicher Weise durch Variation von Initiatorkonzentrationen, Temperatur und Zusatz von Polymerisationsreglern wie beispielsweise Bromtrichlormethan und Thioessigsäure bei der Polymerisation erfolgen. Höhere Molekulargewichte können auch durch Zugabe von geringen Mengen mehrfach ethylenisch ungesättigter Verbindungen wie Divinyladipat und Allylmethacrylat eingestellt werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen mit ihrer Anwendung als Cobinder weisen bevorzugt Höpplerviskositäten von 3—20, insbesondere 4 bis 12 mPas (gemessen als 4%ige wäßrige Lösung) auf.

Eine weitere Möglichkeit, die erfindungsgemäß verwendeten Polymeren zu variieren, bietet der Einbau (die Einpolymerisation) von Einheiten, die sich von Vinelestern erhöhter Hydrophobie ableiten, also z. B. von den Vinylfettsäureestern, z. B. Vinylstearat und/oder Vinyllaurat und/oder von Versatic®-säurevinylestern (VeoVa®, Estern von durch die sogenannte Koch-Synthese hergestellten verzweigten Carbonsäuren mit meist 10 bis 20 C-Atomen, Shell AG). Diese Einheiten erhöhen z. B. die grenzflächenaktive Wirkung der Polymeren. Sie sind vorzugsweise in Mengen von 0—1, insbesondere 0—0,5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomereinheiten, einpolymerisiert. Des weiteren kann auch z. B. Ethylen einpolymerisiert werden in Mengen von 0—5, insbesondere 0—1 Gew.%, Ethyleneinheiten.

Die Herstellung und Zusammensetzung von Streichmassen für flächige Substrate, insbesondere für gestrichene Druckträger, zu denen insbesondere Papiere, Pappen und Kartone zu zählen sind, sind im Prinzip bekannt. Es sei nur beispielsweise auf die DE-A-29 33 765 und die DE-A-24 50 039 verwiesen.

Das erfindungsgemäß verwendete Polymere kann als Cobinder in bekannten Streichmassen in üblichen Mengen eingesetzt werden und die dort ggf. eingesetzten Cobinder zumindest teilweise, vorzugsweise zur Gänze ersetzen, z. B. das Polymerisat B beiden DE-Offenlegungsschriften ausdrücklich Bezug genommen.

In den folgenden Beispielen und Vergleichsversuchen, die der weiteren Erläuterung der Erfindung dienen sollen, verstehen sich Mengenangaben stets als Gewichtsangaben, soweit nichts anderes angegeben ist. %-Angaben addieren sich stets zu 100% (gilt für die gesamte Offenbarung).

In diesen Beispielen und Vergleichsversuchen wurden folgende in Tabelle 1 charakterisierte Cobinder eingesetzt. Deren Zusammensetzung ergibt sich wie folgt:

Copolymere aus (A) Vinylacetat, (B) Isopropenylacetat und ggf. (C) Allylacetat wurden gemäß der Angabe der Verseifungszahl, bzw. des Solvolysgrades solvolysiert und zeigten danach die angegebene Viskosität und den angegebenen K-Wert. Die Vergleichsproben sind handelsübliche "vollverseifte" Polyvinylalkohole. Die Eigenschaften wurden nach folgenden Meßvorschriften bestimmt:

- 1) Auslaufviskosität mit einem Kugelfall-Viskosimeter nach Höppler (DIN 53015) als 4 Gew.%ige wäßrige Lösung bei 20°C; n. b. = nicht bestimmt
- 2) K-Wert nach Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58 (1932)
- 3) Verseifungszahl nach DIN 53401

Beispiel 1

Viskositätsverhalten beim Einrühren der erfindungsgemäßen Cobinder im Vergleich zu den Vergleichsprodukten in Kaolin-Slurries. Zugabe als Feststoff.

In eine wäßrige Lösung von 0,25 Teilen Natriumpolyacrylat und 0,1 Teilen Natronlauge wurden mit Hilfe eines Schnellrührers 99 Teile China-Clay eingerührt und zu einer homogenen Suspension dispergiert. Bei 1000 U/min des Rührers wurden anschließend jeweils 1 Teil Cobinder portionsweise eingetragen und nach 30 min. die Brookfieldviskositäten gemessen. Die Wassermenge wurde so bemessen, daß ein Gesamtfestgehalt der Pigment-Suspension von 60% resultierte.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Dabei stellt der erste Wert jeweils das Ergebnis bei 10 U/min, der zweite Wert jeweils das Ergebnis bei 100 U/min dar. Die herkömmlichen Polyvinylalkohole wirken dabei praktisch nur wie ein weiterer Füllstoff.

Tabelle 1:

| Cobinder Nr. | A | B | C | Höppler ¹⁾ Visk. 4%ig | K-Wert ²⁾ 1%ig | Verseifungs- zahl ³⁾ mg KOH/g | Solvolyse- grad (mol%) |
|--------------|------|------|---|--|------------------------------|--|---------------------------|
| I | 90 | 10 | — | 5 mpas | 46 | 9 | 99,3 |
| II | 90 | 10 | — | 7 mpas | 57 | 11 | 99,1 |
| III | 90 | 10 | — | 10 mpas | 63 | 9 | 99,3 |
| IV | 85 | 15 | — | 5 mpas | 45 | 9 | 99,3 |
| V | 82,5 | 17,5 | — | 5 mpas | 41 | 9 | 99,3 |
| VI | 80 | 20 | — | 5 mpas | 40 | 12 | 99,0 |
| VII | 60 | 40 | — | n. b. | 41 | 6 | 99,5 |
| VIII | 85 | 10 | 5 | 4 | 36 | 2 | 99,8 |
| IX | 100 | | | 4 mpas | 44 | 20 | 98,4 |
| X | 100 | | | 6 mpas | 47 | 18 | 98,6 |
| XI | 100 | | | 10 mpas | 55 | 17 | 98,6 |

Beispiel 2:

„Schockverhalten“ beim Einrühren eines erfindungsgemäß verwendeten Cobinders in eine Kaolin-Pigment-Suspension im Vergleich zu einem PVAL.

In eine wäßrige Lösung von 0,25 Teilen Natriumpolyacrylat und 0,1 Teilen Natronlauge wurden mit Hilfe eines Schnellrührers 99 Teile China-Clay eingerührt und zu einer homogenen Suspension dispergiert. Bei 100 U/min des Rührers wurde 1 Teil Polyvinylalkohol bzw. Cobinder als 10%ige Lösung zugegeben und die Leistungsaufnahme des Rührers zeitabhängig gemessen. Die Wassermenge wurde so bemessen, daß ein Gesamtfestgehalt der Pigmentsuspension von 60% resultierte.

| Cobinder | Leistungsauf- nahme vor Zugabe des Cobinders | 2 sec. nach Zugabe der Cobinder-Lösung | 10 sec. nach Zugabe |
|----------|--|--|------------------------|
| III | 31 mW | 35 mW | 31 mW |
| XI | 31 mW | 90 mW | 31 mW |

Tabelle 2:

Viskositätsanstieg einer Kaolin-Slurry bei Zusatz der alkylgruppenhaltigen Polyvinylalkohole in fester Form im Vergleich zu vollverseiften Standardprodukten

| Cobinder | Brookfield ⁵⁾ Viskosität nach 30 min | |
|-------------------------|---|----|
| I | 2310 | |
| | 450 | |
| II | 3400 | 10 |
| | 640 | |
| III | 3650 | |
| | 700 | |
| VIII | 1410 | |
| | 354 | 15 |
| IX | 364 | |
| | 157 | |
| X | 402 | |
| | 160 | |
| XI | 416 | 20 |
| | 179 | |
| Kaolin-Slurry ohne PVAL | 180 | |
| | 90 | |
| 5) Brookfield (RVT) | | 25 |

Beispiel 3:

Es wurde eine Papierstreichfarbe mit folgender Zusammensetzung (FG 61%) hergestellt und das Wasserretentionsvermögen nach der Venema-Methode ⁶⁾ gemessen.

| | Teile | |
|-------------------------------------|-------|----|
| China Clay Dinkie® A ⁷⁾ | 80 | |
| Omyalite® 90 K ⁸⁾ | 20 | 15 |
| Styrol-Butadien-Latex ⁹⁾ | 10 | |
| Blankophor® ¹⁰⁾ | 0,6 | |
| Cobinder | 1,5 | |

Tabelle 3:

Wasserretentionsverhalten bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Cobinder im Vergleich zu Standardprodukten.

| Cobinder | Wasserretentionsvermögen sec. | |
|----------|-------------------------------|----|
| I | 23,4 | |
| IV | 29,4 | |
| V | 32,6 | |
| VI | 33,0 | 50 |
| IX | 18,8 | |
| X | 20,4 | |

6) Die Messung der Wasserretention erfolgte mit dem Venema-Gerät. Das Meßgerät besteht aus einer Elektrodenplatte, einer Rundelektrode und einer elektronischen Meßeinheit mit Amperemeter. Zur Ermittlung der Wasserretention einer Streichfarbe legt man zwischen Platte und Rundelektrode ein Spezialpapier, gibt auf dieses einen Tropfen Streichfarbe und stoppt die Zeit, bis sich am Meßgerät ein Zeigerausschlag (Stromkreisschluß) zeigt. Die gemessene Zeit ist eine Maßzahl für die Wasserretention.

7) Kaolinpigment der Fa. Bassermann

8) Kreidepigment der Fa. Omya

9) Latex der Fa. Dow Chemical

10) Optische Aufheller der Fa. Bayer

Beispiel 4:

Es wurden Papierstreichfarben mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

| | a) Teile | b) Teile |
|----------------------------|-------------|-------------|
| Natriumpolyacrylat | 0,35 | 0,35 |
| Natriumhydroxid | 0,1 | 0,1 |
| China Clay Dinkie A | 70 | 70 |
| Omyalite 90 | 30 | 30 |
| Na-CMC FF 5 ⁽¹⁾ | 0,4 | 0,4 |
| Cobinder I | 1,5 | |
| Cobinder X | | 1,5 |
| Styrol-Butadien-Latex | 11 | 11 |
| Blankophor [®] | 0,6 | 0,6 |
| Feststoffgehalt | 61 % | 61 % |
| pH-Wert | 8,5 | 8,5 |

⁽¹⁾ Carboxymethylcellulose der Fa. Metsäliiton (Finnland)

Die Streichfarben wurden auf einer Versuchsstreichenanlage mittels eines Schaber-Auftragswerkes bei einer Geschwindigkeit von 100 m/min auf ein holzhaltiges Rohpapier mit einem Flächengewicht von ca. 35 g/m² einseitig aufgestrichen. Das Auftragsgewicht betrug 10,3 g/m². Anschließend wurden die gestrichenen Papiere über einen 2-Walzen-Laborkalender satiniert und der Weißgrad mit Hilfe eines Remissionsphotometers (Fa. Zeiss) mit den Filtern R 457 (+ UV) und R 400 (– UV) gemessen.

| | a) | b) |
|--------------------|--------------|--------------|
| Weißgrad R 457 (%) | 76,38 ± 0,18 | 76,06 ± 0,18 |
| Weißgrad R 400 (%) | 73,58 ± 0,17 | 73,44 ± 0,18 |
| Differenz absolut | 2,8 | 2,62 |

⁽¹⁾ Carboxymethylcellulose der Fa. Metsäliiton (Finnland)